

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)

Applicant(s): Tadashi TAKEDA et al.

Docket No.

2003JP309

Serial No.
10/551,211Filing Date
September 28, 2005Examiner
To Be AssignedGroup Art Unit
To Be Assigned**Invention: SUBSTRATE ADHESION IMPROVER FOR PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND
PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME**I hereby certify that this JP 6-27657 - 7 Pages*(Identify type of correspondence)*is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The
Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on February 8, 2006*(Date)***MARIA T. SANCHEZ***(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)*
*(Signature of Person Mailing Correspondence)***Note: Each paper must have its own certificate of mailing.**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-27657

(43)公開日 平成6年(1994)2月4日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 3 F 7/022

7/085

H 0 1 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7352-4M

H 0 1 L 21/ 30

3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21)出願番号

特願平4-206241

(22)出願日

平成4年(1992)7月10日

(71)出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 高橋 浩一

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(72)発明者 加藤 哲也

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(72)発明者 小原 秀克

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

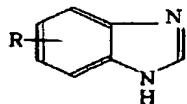
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型ホトレジスト組成物

(57)【要約】

【構成】 アルカリ可溶性ノポラック型樹脂と、キノンジアジド基含有化合物とから成る基本組成に対し、一般式

【化1】



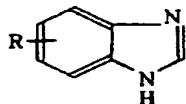
(Rは水素原子又はC₁~₃のアルキル基)で表わされるベンゾイミダゾール類及びポリベンゾイミダゾールの中から選ばれた少なくとも1種の密着性向上剤を含有させたポジ型ホトレジスト組成物である。

【効果】 半導体デバイスやTFT(薄膜トランジスタ)などの製造に有効な、シリコン基板やタンタルなどの金属基板との密着性に優れたレジストパターンを形成することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性ノボラック型樹脂と、キノンジアジド基含有化合物から成る基本組成に対し、その100重量部当り0.05~10重量部の、一般式

【化1】



(式中のRは水素原子又は炭素数1~3のアルキル基である)で表わされるベンゾイミダゾール類及びポリベンゾイミダゾールの中から選ばれた少なくとも1種の密着性向上剤を含有させたことを特徴とするポジ型ホトレジスト組成物。

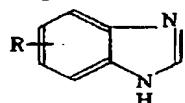
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規なポジ型ホトレジスト組成物、さらに詳しくは、半導体デバイスやTFT(薄膜トランジスタ)などの製造に有効な、シリコン基板やタンタルなどの金属基板との密着性に優れたレジストパターンを形成しうるポジ型ホトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ICやLSIなどの半導体デバイスやTFT、あるいは液晶表示素子などの製造プロセスにおいては、ホトエッチング法による微細加工として、シリコン基板やAl、Ta、Mo、Crなどの金属基板上にホトレジスト組成物の薄膜を形成し、その上にマスクパターンを介し、紫外線などの活性光線を照射後、現像して得られたレジストパターンを保護膜として該基板をエッチングするという方法がとられている。そして、この方法において用いられるホトレジスト組成物としては、被膜形成用のアルカリ可溶性ノボラック型樹脂に、キノンジアジド基含有化合物、特に、キノンジアジド基含有ベンゾフェノン系化合物から成る感光成分を組み合わせたポジ型ホトレジスト組成物が好適であることが知られている(例えば、米国特許第4377631号明細書、特開昭62-35349号公報、特開平1-142548号公報、特開平1-179147号公報)。*



(式中のRは水素原子又は炭素数1~3のアルキル基である)で表わされるベンゾイミダゾール類及びポリベンゾイミダゾールの中から選ばれた少なくとも1種の密着性向上剤を含有させたことを特徴とするポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。

【0008】本発明組成物においては、バインダーすなわち被膜形成用物質として、アルカリ可溶性ノボラック

* 【0003】ところで、半導体デバイスやTFTなどの製造におけるホトエッチング法では、シリコン基板やタンタルなどの金属基板を精度よくエッチングするためにレジストパターンと該基板との密着性が重要であり、光重合タイプのネガ型感光性樹脂組成物については、ベンゾイミダゾールを配合することで金属基板に対して密着性を向上させうることが知られている(米国特許第3622334号明細書)。

【0004】他方、ポリベンゾオキサゾールの前駆体

10 に、ポリベンゾイミダゾールから成る有機溶媒可溶ポリマーと、感光性ジアゾキノン化合物とを配合して、シリコン基板への密着性を向上させたポジ型感光性樹脂組成物も知られている(特開平4-46345号公報)。しかしながら、バインダーとしてアルカリ可溶性ノボラック型樹脂を用いたポジ型ホトレジストについて、密着性向上の作用を有する化合物は、まだ知られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、半導体デバイスやTFTなどの製造に有効な、シリコン基板やタンタルなどの金属基板との密着性が優れたレジストパターンを形成しうる、バインダーとしてアルカリ可溶性ノボラック型樹脂を用いたポジ型ホトレジスト組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、バインダーとしてアルカリ可溶性ノボラック型樹脂を用いたポジ型ホトレジスト組成物について、密着性を向上させるために鋭意研究を重ねた結果、アルカリ可溶性ノボラック型樹脂とキノンジアジド基含有化合物とを基本成分とした組成物に対し、所定量のベンゾイミダゾール類やポリベンゾイミダゾールとを含有させることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、アルカリ可溶性ノボラック型樹脂と、キノンジアジド基含有化合物とから成る基本組成に対し、その100重量部当り0.05~10重量部の、一般式

【化2】

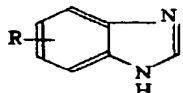
(1)

型樹脂が用いられる。このアルカリ可溶性ノボラック型樹脂については特に制限はなく、従来ポジ型ホトレジスト組成物において、被膜形成用物質として慣用されているアルカリ可溶性ノボラック型樹脂、例えばフェノール、クレゾールやキシレノールなどの芳香族ヒドロキシ化合物とホルムアルデヒドのようなアルデヒド類とを酸性触媒の存在下に縮合させたものを用いることができ

る。

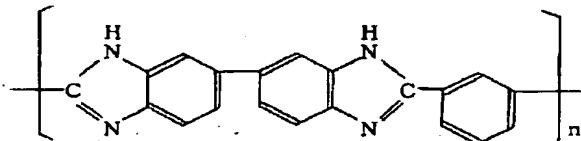
【0009】本発明組成物においては、感光性成分として、キノンジアジド基含有化合物が用いられる。このキノンジアジド基含有化合物としては、例えば2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンなどのポリヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸又はナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸との完全エステル化物や部分エステル化物などを挙げることができる。

【0010】また、他のキノンジアジド基含有化合物、例えばオルトベンゾキノンジアジド、オルトナフトキノンジアジド、オルトアントラキノンジアジド又はオルトナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類などのこれらの核置換誘導体、さらにはオルトキノンジアジドスルホニルクロリドと水酸基又はアミノ基をもつ化合物、例えばフェノール、p-メトキシフェノール、ジメチルフェノール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ナフト-*



(式中のRは前記と同じ意味をもつ)で表わされるベンゾイミダゾール類及びポリベンゾイミダゾールの中から選ばれた少なくとも1種を用いることが必要である。

【0013】前記一般式(I)におけるRは水素原子又は炭素数1~3のアルキル基であって、該ベンゾイミダゾール類の具体例としては、ベンゾイミダゾール、4、5、6又は7-メチルベンゾイミダゾール、4、5、6又は7-エチルベンゾイミダゾール、4、5、6又は7^{※30}



で表わされる化合物を挙げることができる。

【0015】本発明においては、このベンゾイミダゾール類やポリベンゾイミダゾールは1種用いてよいし、2種以上を組み合わせて用いてよい。

【0016】本発明組成物における基本組成中のアルカリ可溶性ノボラック型樹脂とキノンジアジド基含有化合物との割合は、通常使用される範囲内であればよく、通常前者100重量部に対し、後者5~200重量部、好ましくは20~100重量部の範囲内である。このアルカリ可溶性ノボラック型樹脂が多すぎると画像の忠実性に劣り、転写性が低下するし、少なすぎるとレジスト膜の均質性が悪くなり、解像力も低下する傾向がみられる。

【0017】また、密着性向上剤のベンゾイミダゾール

*ル、ピロカテコール、ピロガロール、ピロガロールモノメチルエテール、ピロガロール-1, 3-ジメチルエーテル、没食子酸、水酸基を一部残してエステル化又はエーテル化された没食子酸、アニリン、p-アミノジフェニルアミンなどとの反応生成物なども用いることができる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0011】これらのキノンジアジド基含有化合物は、例えば前記ポリヒドロキシベンゾフェノンと、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリド又はナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリドとをジオキサンなどの適当な溶媒中において、トリエタノールアミン、炭酸アルカリ、炭酸水素アルカリなどのアルカリの存在下に縮合させ、完全エステル化又は部分エステル化することにより製造することができる。

【0012】本発明組成物においては、密着性向上剤として、一般式

【化3】

(I)

※-n-プロピルベンゾイミダゾール、4、5、6又は7-イソプロピルベンゾイミダゾールなどが挙げられる。

【0014】また、ポリベンゾイミダゾールは芳香族ジカルボン酸ジフェニルエステルと芳香族テトラミンとの重縮合反応により得られ、このようなものとしては、例えばイソフタル酸ジフェニルエステルとジアミノベンジジンの重縮合により得られる、一般式

【化4】

(II)

類やポリベンゾイミダゾールの配合量は、アルカリ可溶性ノボラック型樹脂とキノンジアジド基含有化合物との合計重量100重量部当り、0.05~10重量部、好ましくは0.5~5重量部の範囲で選ばれる。この量が0.05重量部未満では密着性増強効果が十分に発揮されないし、10重量部を超えると量の割には密着性増強効果が得られず、感度も低下するため好ましくない。

【0018】本発明組成物には、さらに必要に応じて相容性のある添加物、例えばレジスト膜の性能などを改良するための樹脂、可塑剤、安定剤あるいは現像した像をより一層見やすくするための着色料、またより増感効果を向上させるための増感剤などの慣用されている成分を添加含有させることができる。

【0019】本発明組成物は、アルカリ可溶性ノボラッ

ク型樹脂とキノンジアジド基含有化合物とベンゾイミダゾール類やポリベンゾイミダゾールと所望に応じて用いられる各種添加成分とを、適当な溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。

【0020】このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソアミルケトン、1, 1, 1-トリメチルアセトンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジェチレングリコール又はジェチレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0021】本発明組成物の好適な使用方法の1例を示すと、前記各成分を適当な溶剤に溶解した溶液を塗布液として用い、該塗布液をシリコン基板やタンタルなどの金属基板上にスピナーナーなどで塗布し、乾燥してホトレジスト層を設け、これを紫外線を発光する光源、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、アーク灯、キセノンランプなどを用い所要のマスクパターンを介して露光するか、あるいは電子線を走査しながら照射する。

【0022】次に、これを現像液、例えば1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のような弱アルカリ性水溶液に浸せきすると、露光によって可溶化した部分が選択的に溶解除去されて、マスクパターンに忠実な画像を得ることができる。次いで得られたレジストパターンをマスクとして露出した基板を公知の方法によりエッティングしたのち、レジストパターンを剥離することにより、回路パターンが形成される。

【0023】

【発明の効果】本発明のポジ型ホトレジスト組成物は、半導体デバイスやTFTの製造に有効な、シリコン基板やタンタルなどの金属基板との密着性に優れたレジストパターンを形成することができる。

【0024】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0025】実施例1

m-クレゾールとp-クレゾールとを重量比6:4で混合したものを用いて常法により製造したクレゾールノボラック型樹脂（重量平均分子量12000）100gと2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸エス

テル30gとベンゾイミダゾール4gとをエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート400gに溶解して調製したポジ型ホトレジスト溶液を、タンタルをガラス支持板上に蒸着させた金属基板上に膜厚1.60μmになるようにスピナーナー塗布したのち、ホットプレート上で110℃で90秒間ペークし、テストパターンマスクを介してコンタクト露光装置PLA-500F（キヤノン社製）を用いて露光を行った。

【0026】次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中に65秒間浸せきすることにより、露光部分を除去し、タンタル上にレジストパターンを形成したのち、ホットプレート上で160℃で5分間ペークし、露出したタンタルをレジストパターンをマスクとしてフッ酸・硝酸系エッティング液であるSA高純度バッファードフッ酸（橋本化成社製）中に5分間浸せきすることによりタンタルをエッティングした。次いで、レジストパターンとタンタルとの密着性を評価するため、電子顕微鏡によりタンタル上に残存し、エッティングマスクとして良好な作用を示したレジストパターンの最小幅を観察した結果、1μmであり、微細なレジストパターンにおいても良好な密着性を有していることが確認された。

【0027】比較例
実施例1においてベンゾイミダゾールを配合しない以外は実施例1と全く同様な操作で形成されたレジストパターンの密着性を実施例と同様に評価した結果、タンタル上に残存し、エッティングマスクとして良好な作用を示したレジストパターンの最小幅は5μmであった。

【0028】実施例2
30 実施例1で使用したベンゾイミダゾールを5-メチルベンゾイミダゾールに代えた以外は実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成させ、エッティングマスクとして良好な作用を示したレジストパターンの最小幅を観察した結果、1μmであり、微細なレジストパターンにおいても良好な密着性を有していることが確認された。

【0029】実施例3
実施例1で使用したベンゾイミダゾールの使用量4gを、0.65gに代えた以外は実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成させ、エッティングマスクとして良好な作用を示したレジストパターンの最小幅を観察した結果、1μmであり、微細なレジストパターンにおいても良好な密着性を有していることが確認された。

【0030】実施例4
40 実施例1で使用したベンゾイミダゾールの使用量4gを、6.5gに代えた以外は実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成させ、エッティングマスクとして良好な作用を示したレジストパターンの最小幅を観察した結果、1μmであり、微細なレジストパターンにおいても良好な密着性を有していることが確認された。

【0031】実施例5

実施例1で使用したベンゾイミダゾールの使用量4gを、6.5gに代えた以外は実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成させ、エッティングマスクとして良好な作用を示したレジストパターンの最小幅を観察した結果、1μmであり、微細なレジストパターンにおいても良好な密着性を有していることが確認された。

【0031】実施例5

実施例1で使用したベンゾイミダゾールを、ポリベンゾイミダゾールであるCELAZOLE (Aldrich Chemical Co. 製) にえた以外は実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成させ、エ

ッチングマスクとして良好な作用を示したレジストパターンの最小幅を観察した結果、 $1 \mu\text{m}$ であり、微細なレジストパターンにおいても良好な密着性を有していることが確認された。

フロントページの続き

(72)発明者 中山 寿昌

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第6部門第2区分
【発行日】平成13年4月27日(2001.4.27)

【公開番号】特開平6-27657
【公開日】平成6年2月4日(1994.2.4)

【年通号数】公開特許公報6-277

【出願番号】特願平4-206241

【国際特許分類第7版】

G03F 7/022

7/085

H01L 21/027

【F1】

H01L 21/30 301 R

G03F 7/022

7/085

【手続補正書】

【提出日】平成11年6月18日(1999.6.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】ポジ型ホトレジスト組成物、それから得られる感光性基材及びそれを用いたレジストパターン形成方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

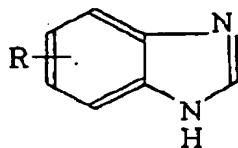
【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルカリ可溶性ノボラック型樹脂と、キノンジアジド基含有化合物から成る基本組成に対し、その100重量部当り0.05~10重量部の、一般式

【化1】



(式中のRは水素原子又は炭素数1~3のアルキル基である)

で表わされるベンゾイミダゾール類及びポリベンゾイミダゾールの中から選ばれた少なくとも1種の密着性向上剤を含有させたことを特徴とするポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項2】密着性向上剤が化1で表わされるベンゾイミダゾール類である請求項1記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項3】金属基板上に請求項1又は2記載のポジ型ホトレジスト組成物を溶液の形で塗布し、乾燥してホトレジスト層を設けてなる感光性基材。

【請求項4】金属基板がタンタル基板である請求項3記載の感光性基材。

【請求項5】シリコン基板上に請求項1又は2記載のポジ型ホトレジスト組成物を溶液の形で塗布し、乾燥してホトレジスト層を設けてなる感光性基材。

【請求項6】シリコン基板又は金属基板に、請求項1記載のポジ型ホトレジスト組成物を溶液の形で塗布し、乾燥してホトレジスト層を設けたのち、マスクパターンを介して紫外線露光処理又は電子線照射処理を行い、次いで現像処理を行うことを特徴とするレジストパターン形成方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規なポジ型ホトレジスト組成物、さらに詳しくは、半導体デバイスやTFT(薄膜トランジスタ)などの製造に有効な、シリコン基板やタンタルなどの金属基板との密着性に優れたレジストパターンを形成しうるポジ型ホトレジスト組成物、それから得られる感光性基材及びそれを用いたレジストパターン形成方法に関するものである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0005

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、半導体デバイスやTFTなどの製造に有効な、シリコン基板やタンタルなどの金属基板との密着性が優れたレジストパターンを形成しうる、バインダーとしてアルカリ可溶性ノボラック型樹脂を用いたポジ型ホトレジスト組成物、それから得られる感光性基材及びそれを用いたレジストパターン形成方法を提供することを目的としてなされたものである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0010

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0010】 また、他のキノンジアジド基含有化合物、例えばオルトベンゾキノンジアジド、オルトナフトキノンジアジド、オルトアントラキノンジアジド又はオルトナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類などのこれらの核置換誘導体、さらにはオルトキノンジアジドスルホニルクロリドと水酸基又はアミノ基をもつ化合物、例えばフェノール、p-メトキシフェノール、ジメチルフェノール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ナフトール、ピロカテコール、ピロガロール、ピロガロールモノメチルエーテル、ピロガロール-1,3-ジメチルエーテル、没食子酸、水酸基を一部残してエステル化又はエーテル化された没食子酸、アニリン、p-アミノジフェニルアミンなどとの反応生成物などを用いることができる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0021

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0021】 本発明組成物を用いてシリコン基板又はタンタルなどの金属基板にホトレジスト層を設けるには、該組成物を、前記各成分を適当な溶剤に溶解した溶液の形の塗布液として用い、該塗布液を所定基板に塗布し、乾燥すればよい。このようにしてホトレジスト層が設けられたシリコン基板又はタンタルなどの金属基板は、レジストパターンを形成するための感光性基材として用いられる。レジストパターンの形成は、このような感光性基材にマスクパターンを介して紫外線露光処理又は電子線照射処理を行い、次いで現像処理を行うこと、すなわち本発明組成物を溶液の形の塗布液として用い、該塗布液をシリコン基板又はタンタルなどの金属基板に塗布し、乾燥してホトレジスト層を設けたのち、マスクパターンを介して紫外線露光処理又は電子線照射処理を行い、次いで現像処理を行うことによってなされる。その際好適には、塗布液の塗布に例えればスピナーが用いられ、紫外線露光処理は紫外線を発光する光源、例えれば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、アーク灯、キセノンランプなどを用い所要のマスクパターンを介して行われ、電子線照射処理は電子線を走査しながら照射することによって行われる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0022

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0022】 次に、現像処理は、現像液、例えは1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のような弱アルカリ性水溶液に浸せきすることによって行われる。このようにして、レジストパターンを、露光によって可溶化した部分が選択的に溶解除去され、マスクパターンに忠実な画像として得ることができる。回路パターンを形成するには、レジストパターンをマスクとして露出した基板を公知の方法によりエッチングしたのち、レジストパターンを剥離することによって行われる。